


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 3/02, 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02597 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03923 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juni 1998 (26.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 29 305.0 9. Juli 1997 (09.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH- LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BENGES, Holger [DE/DE]; Bindingstrasse 3, D-60598 Frankfurt (DE). WULF, Stefan [DE/DE]; Dammerstrasse 111, D-41066 Mönchengladbach (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, HU, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: STARCH-BASED THERMOPLASTIC MIXTURE CONTAINING AT LEAST ONE CATIONIC STARCH AND AT LEAST ONE ANIONIC STARCH, METHOD FOR PRODUCING THE MIXTURE, AND USE OF THE SAME (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE MISCHUNG AUF BASIS VON STÄRKE ENTHALTEND MINDESTENS EINE KATIONISCHE UND MINDESTENS EINE ANIONISCHE STÄRKE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNG (57) Abstract The invention relates to a starch-based thermoplastic mixture, obtained by preparing and mixing A) 100 weight parts of at least one cationic starch a) and at least one anionic starch b), B) 0-400 weight parts of a polymer material which can be thermoplastically processed and is different from A), C) water in a sufficient quantity for plasticising the mixture, D) at least one plasticiser in a quantity of 10 weight parts - half the sum of the weight parts of A) and B), and E) optionally, up to ((A) + B)) weight parts of other usual additives, the water content of constituents A) and B) having been corrected to zero by calculation. The invention also relates to the use of the inventive mixture for producing shaped bodies and films. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Mischung auf Stärkebasis erhältlich durch Bereitstellen und Mischen von (A) 100 Gewichtsteilen wenigstens einer kationischen Stärke a) und wenigstens einer anionischen Stärke b), (B) 0-400 Gewichtsteilen einer thermoplastisch verarbeitbaren von (A) verschiedenen polymeren Materials, (C) Wasser in einer Menge, die für die Plastifizierung der Mischung ausreichend ist, (D) mindestens einem Weichmacher in einer Menge von 10 Gewichtsteilen bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B), und (E) gegebenenfalls bis zu ((A) + (B)) Gewichtsteilen weiterer üblicher Zusätze, wobei der Wassergehalt der Komponenten (A) und (B) rechnerisch auf Null korrigiert wurde sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern und Folien.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

- 5 Thermoplastische Mischung auf Basis von Stärke enthaltend mindestens eine kationische und mind.stens eine anionische Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Verwendung

10 Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Mischung auf Stärkebasis, die mindestens eine kationische und eine anionische Stärke enthält, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendung der Mischung zur Herstellung von insbesondere biologisch abbaubaren Formkörpern.

15 Stärke als biokompatibles Material besitzt den hohen Vorteil einer grundsätzlich guten biologischen Abbaubarkeit. Zudem steht sie als sogenannter nachwachsender Rohstoff in nahezu unbegrenzter Menge zur Verfügung.

20 Aufgrund dieser prinzipiellen Überlegenheit gegenüber synthetischen Werkstoffen auf Rohölbasis, deren Verfügbarkeit begrenzt ist und die nur schwer und meistens unter ökologischen Nachteilen abbaubar sind, besteht ein zunehmendes Interesse, synthetische Werkstoffe durch Werkstoffe aus solchen nachwachsenden natürlichen Rohstoffen zu ersetzen.

25 So wurden in den letzten Jahren Verfahren entwickelt, die es ermöglichen, Stärke mittels der bekannten Kunststoffverarbeitungstechniken zu verarbeiten wie z.B. Spritzguß und Extrusion.

30 Verfahren zur Herstellung von thermoplastischer Stärke, die sich hervorragend zur Weiterverarbeitung mittels herkömmlicher Kunststoffverarbeitungstechniken eignet, sind z.B. in der EP 0 599 535 und WO 90/05161 beschrieben. Gemäß diesen Schriften wird vorgeschlagen, native, d.h. natürlich vorkommende, Stärke in Mischung mit sogenannter abgebauter Stärke, deren Molekülkettenlänge mittels Hydrolyse, Oxidation oder Erhitzen verkürzt worden ist, bzw. native Stärke ggf. in Mischung mit deren

Derivaten, wobei keine Definition der Derivate gegeben wird, unter Zusatz von Wasser, Weichmachern und ggf. weiterer Additive und unter Einwirkung von thermischer und mechanischer Energie zu einer thermoplastischen Masse zu verarbeiten.

- 5 Die EP 0 408 502 beschreibt eine thermoplastische Mischung auf Stärkebasis, die aus chemisch nicht modifizierter Stärke zusammen mit anionisch modifizierter Stärke besteht, wobei vorgeschlagen wird, der Mischung zur Erhöhung der Formstabilität der daraus erhältlichen Formkörper wenigstens ein im wesentlichen wasserunlösliches synthetisches Polymer zuzusetzen.

10

Die EP 0 408 501 desgleichen Anmelders betrifft eine ähnliche Mischung, wobei jedoch die anionisch modifizierte Stärke durch eine kationisch modifizierte ausgetauscht ist.

- 15 Anwendung findet die thermoplastische Stärke zur Herstellung von Formkörpern, Folien etc., als Verpackungsmaterial, Kapseln für pharmazeutische Zwecke, Granulat, Schäume und ähnliches mehr.

20

Insbesondere zur Anwendung als Verpackungsmaterial auf dem Lebensmittelsektor, z.B. in Form von Schlauchfolien wie sie als Wursthüllen verwendet werden, muß das aus thermoplastischer Stärke hergestellte Produkt neben guten mechanischen Eigenschaften wie Formstabilität, Reißfestigkeit und Wasserbeständigkeit auch ausgezeichnete laterale Reißfestigkeit und gute Barriereneigenschaften gegenüber Gasen, insbesondere Luftsauerstoff und Flüssigkeiten aufweisen.

25

Überraschend hat sich gezeigt, daß eine thermoplastische Mischung gemäß dem Anspruch 1 die vorstehend genannten Bedingungen erfüllt.

30

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Produktansprüche.

Komponente A) der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung auf Stärkebasis setzt sich aus wenigstens einer kationischen Stärke a) und wenigstens einer anionischen Stärke b) zusammen.

- 5 Komponente A) ist ein wesentlicher Bestandteil der Mischung und in dieser zu 100 Gewichtsteilen enthalten.

Unter kationischer bzw. anionischer Stärke wird üblicherweise eine chemisch modifizierte Stärke verstanden, in der Hydroxylgruppen teilweise oder auch vollständig
10 durch anionische oder kationische Gruppen ausgetauscht sind.

Es versteht sich, daß für die Zwecke der vorliegenden Erfindung auch Stärken verwendet werden können, die entsprechende ionische Substituenten enthalten, die auf andere Weise als durch chemische Modifikation in das Polymer eingeführt worden
15 sind.

Die für die Komponente A verwendeten Stärken können aus verschiedenen Bereichen stammen:

- 20 - native Stärken, z.B. Kartoffelstärke mit Phosphatgruppen,
- rekombinante Stärken, z.B. Kartoffel- und Maisstärken mit erhöhtem Anteil an z.B. natürlich vorkommenden Phosphatgruppen,
- chemisch modifizierte Stärken, z.B. durch Oxidation von Stärke am C6-Atom
oder durch Aufpropfung von ungesättigten oder gesättigten Anhydriden (Mal-
25 einsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid) oder durch nukleophile Substitution von deprotonierter Stärke mit z.B. Chloressigsäure oder durch Veresterung mit basischen Carbonsäuren (Zitronensäure, Äpfelsäure, etc.) oder
durch Aufpropfung von Lactonen unter basischen Bedingungen (z.B. von ϵ -Caprolacton auf Stärke).

30

Dabei kann insbesondere auch auf kommerziell erhältliche Stärken und Stärkederi-

vate zurückgegriffen werden: z.B. von Avebe, Cerestar, National Starch, Purac und Südstärke.

Ein Beispiel für kommerziell erhältliche ionische Stärken sind Spezialstärke 9156 der Fa. Südstärke mit einem Borgehalt von ca. 0,6 Gew.-%. Dies entspricht in etwa einer Borsäuregruppe an jeder zehnten Glucoseeinheit.

Prinzipiell kann für die Zwecke der vorliegenden Erfindung jede anionische oder kationische Gruppe, die sich zur Modifikation von Stärke eignet, eingesetzt werden.

Beispiele für anionische Gruppen sind Carboxylgruppen, Phosphatgruppen, Sulfatgruppen, Boratgruppen, Phosphonatgruppen und Sulfonatgruppen.

Davon sind besonders bevorzugt Phosphat-, Borat- und Sulfatgruppen, von den Sulfatgruppen insbesondere diejenigen aus der Umsetzung mit Schwefelsäure.

Beispiele für kationische Gruppen sind tertiäre Aminogruppen, quartäre Ammonium-

gruppen, phosphoniumgruppen, quartäre Phosphoniumgruppen, iminiumgruppen, Sulfidgruppen und Sulfoniumgruppen.

Davon sind besonders bevorzugt Amino- und Ammoniumgruppen.

Diese Gruppen können frei oder in Form ihrer Salze in dem Stärkemolekül vorliegen. Ein Stärkemolekül kann auch mit verschiedenen anionischen bzw. kationischen Gruppen substituiert sein, die zudem über verschiedene Substituenten - einführende Verbindungen und über unterschiedliche Reaktionen eingeführt sein können.

Verfahren und Verbindungen zur Einführung dieser Gruppen sind dem Fachmann geläufig und allgemein bekannt.

Im Fall von Phosphat, Sulfat oder Borat können die korrespondierenden Stärkederi-

vate durch die Umsetzung der freien anorganischen Säuren, z.B. im Fall von Phosphat Phosphorsäure oder seinen Estern, erhalten werden.

Carboxylgruppen können z.B. über nucleophile Substitution oder einer zur Michael-Addition verwandten Variante eingeführt werden. Ein Beispiel für den ersten Reaktionstyp ist die Umsetzung von Stärke mit Chloressigsäure, ein Beispiel für den zweiten Reaktionstyp ist die Addition von Maleinsäureanhydrid an das Stärkerückgrat. Zu nennen sind u.a. auch die Umsetzung mit Hydroxycarbonsäure in einer Synthese analog zur Williamsonschen-Ethersynthese. Auf diese Weise können z.B. durch den Einsatz von Äpfelsäure, Zitronensäure oder Weinsäure mit einer Veretherungsreaktion gleichzeitig mehr als nur eine Carboxylgruppe an eine Hydroxylgruppe der Stärke angekoppelt werden.

Darüber hinaus können Verbindungen, die z.B. mindestens zwei Carboxylgruppen enthalten, wie Dicarbonsäuren etc., über Veresterung einer Carboxylgruppe mit einer Hydroxylgruppe an das Stärkerückgrat gekoppelt werden.

Kationische Stärkederivate können wie folgt erhalten werden:

Für die Ankopplung von Aminofunktionen können u.a. alle Derivate verwendet werden, die chemisch derart aktiviert sind, daß sie durch das Stärkerückgrat z.B. durch eine nucleophile Substitution, durch eine Addition oder durch eine Kondensation zur Reaktion gebracht werden. Als Beispiel für den ersten Reaktionstyp sind z.B. Trimethylammoniumchlorid oder 2-Diethylaminoethylchlorid zu nennen. Die ionische Struktur wird dabei entweder durch die direkte Umsetzung mit dem korrespondierenden Salz oder durch die nachträgliche Addition von Salzsäure erhalten. Als Additionsprodukte können dabei Reaktionen mit Epoxidgruppen in der Seitengruppe des Stickstoff enthaltenden Reagenz gesehen werden. Als Beispiel sei 2,3-(Epoxypropyl)diethylammoniumchlorid oder dessen Hydrochlorid oder 2,3-(Epoxypropyl)trimethylammoniumchlorid genannt. Zur Ankopplung durch Kondensation kommt es, wenn bei der Reaktion zwischen Stärke und des die ionischen Gruppen einführenden Reagenzes zur Abspaltung von Kondensationsprodukten wie etwa Wasser oder

Methanol und ähnlichem kommt.

Die Anzahl der Hydroxylgruppen pro Glucoseeinheit, die durch eine andere funktionelle Gruppe ersetzt wird, wird als Substitutionsgrad DS ("degree of substitution") bezeichnet.

Pro Glucoseeinheit sind drei freie Hydroxylgruppen vorhanden. Somit kann der Substitutionsgrad von 0,0 bis 3,0 variieren.

Beispielsweise ist bekannt, daß native Stärke per se Phosphatgruppen enthalten kann. Der Substitutionsgrad liegt hierbei im Bereich von etwa 0,001. Das bedeutet, daß rein statistisch etwa alle 300 Glucoseeinheiten eine Phosphatgruppe im Polymer vorhanden ist.

Es ist auch rekombinante Kartoffelstärke bekannt, deren Substitutionsgrad an Phosphatgruppen um den Faktor 3 gegenüber nativer Stärke erhöht ist.

stitutionsgrad DS von 1,0 besagt z.B., daß im Mittel an jeder Glucoseeinheit eine Hydroxylgruppe durch einen Substituenten ersetzt ist. D.h. ein DS von 1,0 bedeutet nicht notwendigerweise, daß exakt an jeder Glucoseeinheit ein Substituent neben zwei nicht-substituierten verbleibenden Hydroxylgruppen vorliegt.

Eine kationische oder anionische Stärke im Sinne der vorliegenden Erfindung hat einen DS von 0,1 - 3,0. Vorzugsweise weist die Stärke einen DS im Bereich von 0,1 - 2,5, insbesondere von 0,1 - 1,0 und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,6 auf.

Der Substitutionsgrad bezieht sich hierbei auf die Gesamtsumme an kationischen bzw. anionischen Gruppen, die in der Stärke Stärkemolekül vorhanden sind.

Das Verhältnis von kationischer Stärke zu anionischer Stärke ist für die vorliegende

Erfindung über den DS definiert. Im allgemeinen liegt das Mengenverhältnis in einem Bereich von DS (anionisch) = 0,2 (DS kationisch) bis DS (kationisch) = 0,2 (DS anionisch), d.h. das Verhältnis kationischer Gruppen zu anionischen Gruppen beträgt üblicherweise 0,2 - 5. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 0,4 - 2,5. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn beide Stärkevarianten den gleichen bzw. einen annähernd gleichen DS aufweisen.

Je nach speziellem Verwendungszweck kann das Verhältnis jedoch auch nach oben oder unten abweichen.

Erfindungsgemäß können in der Stärke neben den anionischen bzw. kationischen Gruppen noch andere funktionelle Gruppen als Substituenten vorliegen.

Beispiele hierfür sind nichtionische Substituenten, die z.B. Ether- oder Esterfunktionen ausbilden können.

Im Fall der Anbindung weiterer Substituenten an das Stärkerückgrat über Etherverknüpfungen kommen z.B. folgende Möglichkeiten in Frage: Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, z.B. Hydroxyethyl, Hydroxypropyl. Für die Ankopplung über Estergruppen steht die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid an oberster Stelle durch die Stärkeacetatderivate entstehen. Weitere Substituenten können durch Reaktion mit Propionsäure, Buttersäure und den höheren Fettsäuren, insbesondere aus dem natürlichen Stoffwechsel, wie etwa Laurylsäure, Ölsäure, etc., eingebracht werden.

Durch die erfindungsgemäße Kombination von anionisch modifizierter und kationisch modifizierter Stärke zur Herstellung von thermoplastischer Stärke bzw. von Formkörpern daraus, können Formkörper mit verbesserten Eigenschaften erhalten werden, wie ausreichende mechanische Festigkeit, Elastizität, Widerstandsfähigkeit gegen Wasser neben ausgezeichneter lateraler Reißfestigkeit, d.h. Reißfestigkeit senkrecht zur Verstreckrichtung der Polymerketten und hervorragenden Barriereei-

enschaften gegenüber Gasen und Flüssigkeiten.

Insbesondere sind für die Verwendung als Lebensmittelverpackung gute Barriereei-
genschaften unabdingbar, um z.B. Zutritt von Luftsauerstoff und damit ein Verder-
ben der Produkte zu vermeiden.

Es wird angenommen, daß die Erhöhung der mechanischen Festigkeit eine Folge
der ionischen Wechselwirkung zwischen den Polymerketten mit unterschiedlichen
ionischen Gruppen ist. Es handelt sich hierbei sozusagen um eine nichtkovalente
Vernetzung. Diese ist insbesondere für die thermoplastische Verarbeitung von Vor-
teil, da bei den erhöhten Temperaturen, bei denen die thermoplastische Verarbei-
tung durchgeführt wird, die ionische Wechselwirkung aufgrund der thermisch indu-
zierten Mobilität nur geringfügig ausgebildet ist und folglich die Plastifizierung nicht
behindert wird. Bei Umgebungstemperatur wird dagegen die Ausbildung, d.h. Lokali-
sierung bzw. Ausrichtung, der Wechselwirkungen infolge der nicht mehr vorhande-
nen, thermisch induzierten Mobilität, nicht mehr behindert und folglich kann der be-
obachtete Stabilitätseffekt bewirkt werden.

Für die kationische bzw. anionische Modifizierung können auch Stärken verwendet
werden, wie sie nachstehend für die Komponente B beschrieben sind.

Das als Komponente (B) eingesetzte von Komponente (A) verschiedene thermopla-
stisch verarbeitbare polymere Material ist eine optionale Komponente.

Es handelt sich hierbei vorzugsweise um ein im wesentlichen biologisch abbauba-
res, polymeres Material, welches in Mengen bis zu 400 Gewichtsteilen bezogen auf
Komponente (A) in der Mischung enthalten sein kann. Auch Mischungen von zwei
oder mehrere solcher Verbindungen kommen als Komponente (B) in Frage.

Für den Fall, daß die thermoplastische Mischung zur Herstellung von Lebensmittel-
verpackungen etc. verwendet werden soll, wird vorzugsweise als Komponente (B)

ein physiologisch verträgliches polymeres Material gewählt.

Als Komponente (B) können insbesondere auch eine oder mehrere Stärken, eine oder mehrere ihrer Derivate oder Mischungen von Stärke und Stärkederivaten verwendet werden. Es kann sich hierbei um native, chemisch modifizierte, fermentative oder rekombinante Stärke und/oder um Derivate der genannten Stärken handeln.

Eine wichtige Gruppe von Stärken umfaßt die aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnenen Stärken. Hierzu zählen unter anderem Stärken aus Knollen, wie Kartoffeln, Maniok, Maranta, Batata, aus Samen wie Weizen, Mais, Roggen, Reis, Gerste, Hirse, Hafer, Sorghum, aus Früchten, wie Kastanien, Eichen, Bohnen, Erbsen, u. a. Hülsenfrüchten, Bananen, sowie aus Pflanzenmark, z.B. der Sagopalme.

Die im Rahmen der Erfindung verwendbaren Stärken bestehen im wesentlichen aus Amylose und Amylopektin in wechselnden Mengenverhältnissen.

Besonders gute Ergebnisse erzielt man unter anderem mit Stärken aus Kartoffeln (z.B. Toffena der Fa. Südstärke) und Mais (z.B. Maize Starch der Fa. National Starch) oder auch Polyglucanen, die sich durch einen perfekt linearen Aufbau der Polymerketten auszeichnen.

Die Molekulargewichte der erfindungsgemäß sowohl für Komponente A) wie auch B) nützlichen Stärken können über einen weiten Bereich variieren. Einsetzbar sind solche Stärken, die im wesentlichen aus einem Gemisch von Amylose und Amylopektin bestehen, vorzugsweise mit Molekulargewichten M_w im Bereich zwischen 5×10^4 und 1×10^7 . Bevorzugt werden insbesondere längerkettige Polymere mit Molekulargewichten M_w zwischen 1×10^6 und 5×10^6 .

Bevorzugt werden weiterhin auch lineare Stärken, vorzugsweise Polyglucane, insbesondere 1,4- α -D-Polyglucan, mit Molekulargewichten M_w im Bereich zwischen 5×10^2 und 1×10^5 , bevorzugt zwischen 1×10^3 und 5×10^4 .

Neben Stärken nativen pflanzlichen Ursprungs können auch solche Stärken, die chemisch modifiziert sind, fermentativ gewonnen wurden, rekombinanten Ursprungs sind, oder durch Biotransformation (synonym auch Biokatalyse genannt) hergestellt worden sind, verwendet werden.

5

Unter "chemisch modifizierten Stärken" versteht die Erfindung solche Stärken, bei denen auf chemischem Wege die Eigenschaften im Vergleich zu den natürlichen Eigenschaften verändert wurden. Dies wird im wesentlichen durch polymeranaloge Umsetzungen erreicht, bei denen Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidationsmitteln behandelt wird. Dabei werden vorzugsweise die Hydroxygruppen der Polyglucane der Stärke durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation umgewandelt. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer Modifizierung, die auf einer radikalisch initiierten Propfcopolymerisation von copolymerisierbaren ungesättigten Monomeren auf das Stärkerückgrat beruht.

10

15

Zu besonderen chemisch modifizierten Stärken gehören unter anderem Stärkeester, wie Xanthogenate, Acetate, Nitrate, Stärkeether, wie z. B. nichtionische Stärkeether,

Stärken und ähnliche Substanzen.

20

"Fermentative Stärken" sind im Sprachgebrauch der Erfindung Stärken, die durch fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur vorkommender Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen Prozessen gewonnen werden können. Beispiele für Stärken aus fermentativen Prozessen umfassen neben anderen Gum Arabicum und verwandte Polysaccharide (Gellan Gum, Gum Ghatti, Gum Karaya, Gum Tragacauth), Xanthan, Emulsan, Rhamsan, Wellan, Schizophyllan, Polygalacturonate, Laminarin, Amylose, Amylopektin und Pektine.

25

30

"Stärken rekombinanten Ursprungs" oder "rekombinante Stärken" meint im einzelnen Stärken, die durch fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur nicht

vorkommen der Organismen, aber unter Zuhilfenahme von gentechnischen Methoden modifizierten natürlichen Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen Prozessen gewonnen werden können. Beispiele für Stärken aus fermentativen, gentechnisch modifizierten Prozessen sind neben anderen Amylose, Amylopektin und weitere Polyglucane.

"Durch Biotransformation hergestellte Stärken" bedeutet im Rahmen der Erfindung, daß Stärken, Amylose, Amylopektin oder Polyglucane durch katalytische Reaktion von monomeren Grundbausteinen, im allgemeinen oligomeren Sacchariden, insbesondere Mono- und Disacchariden, hergestellt werden, indem ein Biokatalysator (auch: Enzym) unter speziellen Bedingungen verwendet wird. Beispiele für Stärken aus biokatalytischen Prozessen sind neben anderen Polyglucan und modifizierte Polyglucane, Polyfructan und modifizierte Polyfructane.

Schließlich lassen sich auch unter Verwendung von Derivaten der einzelnen genannten Stärken vorteilhafte thermoplastische Mischungen erhalten. Dabei bedeuten die Begriff "Derivate von Stärken" oder "Stärkederivate" ganz allgemein modifizierte Stärken, d. h. solche Stärken, bei denen zur Veränderung ihrer Eigenschaften das natürliche Amylose/Amylopektin-Verhältnis verändert wurde, eine Vorverkleisterung durchgeführt wurde, die einem partiellen hydrolytischen Abbau unterzogen wurden oder die chemisch derivatisiert wurden.

Besonders günstige thermoplastische Mischungen werden auch erhalten, wenn als Komponente (B) Stärken eingesetzt werden, die als solche einen möglichst geringen Anteil anderer Verbindungen, die nicht den Sacchariden zuzurechnen sind (z.B. Proteine, Fette, Öle), aufweisen wie z.B. Kartoffelstärke und/oder durch ihre Einheitlichkeit in bezug auf Struktur, Molekulargewicht und Reinheit herausragende biokatalytisch erzeugte Polyglucane verwendet werden.

Zu im Rahmen der Erfindung mit Erfolg einsetzbaren Komponenten (B) gehören

aber auch Proteine. Beispiele dafür sind unter anderem Gelatine, pflanzliche Proteine, wie Sonnenblumenprotein, Sojaprotein, Weizenprotein, Baumwollsamensei, Erbsenprotein, Erdnußprotein, Rapssamenprotein, Plasmaproteine, Eiweiß, Eigelb und ähnliche.

5

Günstige Mischungen ergeben auch Zusätze von Zein, Gluten (Mais, Kartoffel), Albumin, Casein, Kreatin, Kollagen, Elastin, Fibroin und/oder Molkeprotein.

Von Interesse als Komponente B) sind zudem Polysaccharide.

10

Vorzugsweise werden wasserlösliche Polysaccharide wie Alginsäure und ihre Salze, Carrageenane, Furcellaran, Guar Gum, Agar-Agar, Gum Arabicum und verwandte Polysaccharide (Gum Ghatti, Gum Karaya, Gum Tragacanth), Tamarind Gum, Xanthan Gum, Aralia Gum, Johannesbrot Gum ('locust bean gum'), Arabinogalactan, Pullulan, Chitosan, Dextrine, Cellulose eingesetzt.

15

Günstig können sich auch Zusätze von Lentinan, Laminarin, Chitin, Heparin, Inulin, Agarose, Galactane, Hyaluronsäure, Dextranen, Dextrinen, Poly-ε-caprolacton

20

Die erfindungsgemäße thermoplastische Mischung wird rechnerisch bezüglich der Komponenten (A) und (B) auf einen Wassergehalt von Null Prozent korrigiert. D. h., der Wassergehalt der Komponenten (A) und (B) wird bestimmt und bei der Bemessung der eingesetzten Gewichtsteile entsprechend abgezogen, aber bei der Bemessung der Komponente © berücksichtigt.

25

Die Komponente (C), Wasser, der erfindungsgemäßen Mischung ist eine essentielle Komponente.

Die Menge an Wasser, die für die Plastifizierung notwendig ist, kann je nach Art der eingesetzten Mischung in einem weiten Bereich variieren.

30

Ist die Menge an zugesetztem Wasser zu gering, so ist die Destrukturierung und Homogenisierung der Mischung unzureichend. Ist der Wassergehalt zu hoch, besteht die Gefahr, daß die Viskosität der Mischung zu niedrig ist.

5 Im allgemeinen ist Wasser in einer Menge von 1 Gew.-Teil bis zu Dreiviertel, insbesondere bis zur Hälfte, der Summe der Gewichtsteile (A) und (B) in der Mischung der Erfindung ausreichend.

Bevorzugte Wassergehalte liegen etwa zwischen 5 und $((A)+(B))/1,3$ Gewichtsteilen, besonders bevorzugt sind Wasseranteile zwischen 10 und $((A)+(B))/1,3$ Gewichts-

10 teilen.

In diesen bevorzugten Bereichen findet eine optimale Plastifizierung der Mischung, d. h. Destrukturierung der Stärke, Homogenisierung der Mischung sowie deren Thermoplastifizierung statt.

15

Die Wassermenge (C) beinhaltet neben tatsächlich zugefügtem Wasser auch die rechnerisch zu berücksichtigenden Wassergehalte anderer Komponenten, insbesondere die Menge von in den Komponenten (A) und (B) gebundenem oder enthalt-

20 nem Wasser.

20

Die Natur der Komponente (C) ist im wesentlichen nicht weiter kritisch. Man kann VE-Wasser, deionisiertes Wasser aber auch genauso gut Leitungswasser oder Wasser anderen Ursprungs einsetzen, sofern der Gehalt des Wassers an Salzen oder anderen Fremdstoffen im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung tolerabel

25 ist.

Die Komponente (D) ist essentiell in der erfindungsgemäßen Mischung enthalten.

30

Ein oder mehrere Weichmacher sind in der Komposition der Erfindung in einer Menge im Bereich von 10 Gew.-Teilen bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B) enthalten. Liegt der Gehalt an weichmachenden Verbindungen unterhalb

von 10 Gewichtsteilen, so ist die Plastifizierung nicht ausreichend, selbst bei höheren mechanischen und/oder thermischen Energien. Überschreitet der Weichmachergehalt eine Menge die der Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B) entspricht, wird keine nennenswert bessere Plastifizierung der Mischung beobachtet.

5

Günstig sind Weichmachermengen im Bereich von 12,5 bis $((A)+(B))/2$ Gewichtsteilen, besonders bevorzugt sind Gehalte an Weichmachern im Bereich von 15 bis $((A)+(B))/4$ Gewichtsteilen.

10 Der jeweils optimale Gehalt an Weichmacher richtet sich nach den übrigen Komponenten und sollte zweckmäßiger Weise für jede Formulierung separat bestimmt werden.

Grundsätzlich sind im Rahmen der Erfindung die Begriffe Weichmachungs-,
15 Plastifikations-, Plastifizierungs-, oder Elastifizierungsmittel gleichbedeutend mit Weichmacher.

20 allgemeinen geringem Dampfdruck, welche ohne chemische Reaktion, vorzugsweise durch ihr Löse- und Quellvermögen den Komponenten (A) und gegebenenfalls (B) in physikalische Wechselwirkung treten und ein homogenes System mit diesen bilden.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Komponente (D) verleiht der Mischung vorzugsweise eine erniedrigte Einfriertemperatur, erhöhtes Formveränderungsvermögen, erhöhte elastische Eigenschaften, verringerte Härte und ggf. gesteigertes Haftvermögen.

Bevorzugte Weichmacher gemäß der Erfindung sind geruchlos, farblos, licht-, kälte- und wärmebeständig, nur wenig bis gar nicht hygroskopisch, wasserbeständig, nicht
30 gesundheitsschädlich, schwer brennbar und möglichst wenig flüchtig, neutral reagie-

rend, mit Polymeren und Hilfsstoffen mischbar und weisen ein gutes Gelierverhalten auf. Insbesondere sollen sie gegenüber den Komponenten A) und gegebenenfalls B) Verträglichkeit, Geliervermögen und weichmachende Wirksamkeit aufweisen.

- 5 Weiter sollen die erfindungsgemäß als Komponente D) einzusetzenden Verbindungen eine geringe Migration aufweisen, was insbesondere für Anwendungen der erfindungsgemäßen Formkörper im Lebensmittelbereich von Bedeutung ist.

- 10 Zu besonders bevorzugten weichmachenden Komponenten D) gehören unter anderem Dimethylsulfoxid, 1,3-Butandiol, Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diglyzerid, Diglycolether, Formamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylacetamid und/oder N,N'-Dimethylharnstoff.

- 15 Besonders vorteilhaft sind auch Polyalkylenoxide, Glycerinmono-, di-, oder -triacetat, Sorbitol, oder andere Zuckeralkohole, wie Erythrit, Zuckersäuren, Saccharide, wie Glucose, Fructose oder Saccharose, sowie Zitronensäure und seine Derivate.

- 20 Die Komponente (E) der erfindungsgemäßen Mischung ist optional. Es kann sich um einen oder mehrere Stoffe handeln, welche insgesamt als Komponente (E) in Mengen bis zu ((A)+(B)) Gewichtsteilen, vorzugsweise nicht mehr als ((A)+(B))/2 Gewichtsteilen, einsetzbar sind.

- 25 Zu üblichen Zuschlagstoffen oder Additiven gehören unter anderem Füllstoffe, Gleitmittel, die von den unter (D) genannten Weichmachern verschieden sind, Flexibilisierungsmittel, Pigmentierungsmittel, Farbstoffe, Entformungsmittel und andere.

- 30 Als Füllstoff geeignet sind beispielsweise synthetische Polymere, die nahezu in der Mischung löslich sind, wie etwa auf Milchsäure basierende Polymere, wie [®]Lacea der Firma Mitsui, [®]Resomer der Firma Boehringer Ingelheim, sowie weitere Polymere auf der Basis von Milchsäure und artverwandte Polymere der Milchsäure, der Firmen Wako Pure Chemical Industries Ltd., Medisorb Co., Birmingham Polymers, Inc.,

Polysciences Inc., Purac Biochem BV, Ethicon, Cargill oder Chronopol, wobei ein-
sichtig ist, daß diese Aufzählung nicht einer absoluten Vollständigkeit entsprechen
kann oder Blends von synthetischen Polymeren mit natürlichen Polymeren z.B.
Mater-Bi der Fa. Novamont.

5

Bei Bedarf können auch ein oder mehrere anorganische Füllstoffe, wie beispiels-
weise Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, SiO_2 , TiO_2 usw. zugesetzt werden.

10

Zum Einfärben der Mischung eignen sich insbesondere organische oder anorgani-
sche Pigmente, besonders auch Perlglanzpigmente, die überwiegend auf Silikats-
strukturen basieren, und daher biokompatibel sind, also als unbedenklich für lebende
Organismen und prinzipiell als eßbar einzustufen sind und in Mengen zwischen
0,001 und 10 Gewichtsteilen eingesetzt werden können.

15

Zur Verbesserung der Flieseigenschaften eignen sich insbesondere tierische oder
pflanzliche Fette und/oder Lecithine, die vorzugsweise in hydrogenierter Form ver-
wendet werden, wobei diese Fette und sonstigen Fettsäurederivate vorzugsweise

20

Um die Wasserbeständigkeit der thermoplastisch verarbeitbaren Mischung während
und nach der Verarbeitung zu erhöhen, kann dem Gemisch ein Vernetzungsmittel in
untergeordneten Mengen zugesetzt werden, um die Stärke chemisch zu modifizie-
ren. Vorzugsweise werden hierzu Alkylsiloxane in Mengen bis zu 5 Gewichtsteilen
eingesetzt.

25

Als Vernetzungsmittel eignen sich unter anderem auch zwei- oder mehrwertige Car-
bonsäuren sowie deren Anhydride, Säurehalogenide von zwei- oder mehrwertigen
Carbonsäuren, Säureamide von zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, Derivate
von zwei- oder mehrwertigen anorganischen Säuren, Dialdehyde, insbesondere

30

Glyoxal und Glutardialdehyd, Epoxide, Diepoxide, Ethylenglycoldiglycidylether,
Formaldehyd und/oder Harnstoffderivate, Divinylsulfone, Diisocyanate, Isocyanate,

Oxoverbindungen und/ Cyanamid, wobei sich diese Verbindungen auch besonders zur chemischen Modifizierung im Anschluß an die thermoplastische Verarbeitung eignen und somit zur weiteren Verbesserung insbesondere der mechanischen Eigenschaften beitragen können.

5

Die für die einzelnen Komponenten (E) angegebenen Gewichtsteile können je nach Bedarf variieren.

10

Die Komponenten (A) bis (E) der erfindungsgemäßen Mischung werden ggf. unter Einbringung von thermischer und/oder mechanischer Energie vermischt und unter Einbringung von thermischer und/oder mechanischer zu einer thermoplastischen Mischung verarbeitet.

15

Vorzugsweise erfolgt die Einbringung der mechanischen und der thermischen Energie gleichzeitig, z. B. durch Arbeiten unter erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Ausübung von Scherkräften auf die zu plastifizierende thermoplastische Mischung auf Stärkebasis.

20

Im allgemeinen gilt, daß eine bessere Homogenität der Mischungen bei höheren Temperaturen resultiert. Allerdings sollen die Temperaturen nicht zu hoch liegen, um unnötige Verfärbungen oder Zersetzung der Formmassen zu vermeiden.

25

In diesem Zusammenhang ist die thermoplastische Mischung der Erfindung in bevorzugter Abwandlung erhältlich durch Mischen bei Temperaturen im Bereich von > 60 °C bis 220 °C, vorzugsweise 80°C bis 180°C und besonders bevorzugt 100 °C bis 160°C.

30

Grundsätzlich steigt die Homogenisierung der Mischung mit der eingebrachten Leistung an. D. h. je höher die eingebrachte Leistung in das Mischaggregat ist, um so besser erfolgt die Homogenisierung der thermoplastischen Stärkemischung.

Es ist jedoch darauf zu achten, daß die über das Mischaggregat eingebrachte mechanische Energie nicht in einem zu großen Maße in thermische Energie umgesetzt wird, was zu einer erwünschten Temperaturerhöhung führen kann. Zur Vermeidung können geeignete Kühlthermostate eingesetzt werden.

5

Eine weitere Modifikation der Erfindung sieht eine durch Mischen unter Einwirkung von stark scherenden Mischaggregaten erhältliche thermoplastische Mischung vor, wobei die in die Mischung eingebrachte Energie insbesondere an der Leistung der verwendeten Verarbeitungsmaschinen abgeleitet werden kann. So ist eine Verarbeitung vor allem mit Apparaturen möglich, deren Plastifizierungselement mit Drehmomenten ausgestattet sind, die im Bereich von 5 bis 300 Nm (1 Newton Meter) liegen. Als vorteilhaft hat sich eine Verarbeitung bei einem Drehmoment im Bereich von 10 bis 100 Nm erwiesen. Bevorzugt wird die Verarbeitung in einem Bereich des Drehmomentes von 20 bis 40 Nm.

10

15

Eine besonders günstige Aufnahme von thermischer und/oder mechanischer Energie durch die Mischung wird erreicht, wenn man die Bestandteile der Mischung gemäß der Erfindung in einer Misch- und Verarbeitungsmaschine, wie beispielsweise einem Extruder, Knetter oder ähnlichen Aggregaten mischt und homogenisiert.

20

Das Verfahren kann vorzugsweise auf Ein- oder Zweischnellenextrudern durchgeführt werden. Diese sind vorzugsweise aus einzelnen Gehäusen zusammengesetzt, die temperierbare Mäntel aufweisen. Die Gestaltung der Schnecken unterliegt keiner Beschränkung, es können Förderelemente mit oder ohne Schubkanten, Knetelemente und/oder Mischelemente vorhanden sein. Darüber hinaus ist es möglich und häufig vorteilhaft zumindest teilweise, d. h. abschnittsweise stauende oder rückfördernde Elemente im Extruder zu verwenden, um Verweilzeit und Mischungseigenschaften zu beeinflussen und zu steuern.

25

30

Im allgemeinen hat die Reihenfolge der Zumischung der Komponenten (A) bis (F) keinen besonderen Einfluß auf die Eigenschaften der erhaltenen thermoplastischen

Mischung.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse läßt sich nach den bekannten
Verarbeitungsverfahren zu Produkten verarbeiten. So kann sie z. B. in einem ersten
5 Schritt granuliert oder pelletisiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Granulat, das durch Extrusion und Pel-
letisierung aus der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung erhältlich ist.

10 Außerdem können entweder direkt oder durch erneutes thermoplastisches Verarbei-
ten des sich thermoplastisch verhaltenden Granulats biologisch gut abbaubare
Formteile oder Folien mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten wer-
den.

15 Schließlich gehört zur Erfindung insbesondere auch die Verwendung der thermopla-
stischen Mischungen zur Herstellung von Formteilen oder Folien.

Insgesamt decken die erfindungsgemäßen Produkte damit eine Vielzahl von Anwen-
dungsmöglichkeiten ab. Hierzu gehören im einzelnen unter anderem Klebstoffadhä-
sive für Papier und Wellpappe, Formkörper, die durch Spritzguß hergestellt werden,
20 vor allem Stäbe, Rohre, Flaschen, Kapseln, Granulate, Lebensmittelzusatzstoffe,
Filme, als Überzüge oder freistehende Filme, auch als Lamine, vor allem Folien,
Verpackungsmaterialien, Beutel, Retardmaterialien zur kontrollierten Freisetzung
von Wirkstoffen im allgemeinen, insbesondere Pharmaka, Pestizide oder andere in
25 der Agrokultur eingesetzte Wirkstoffe, Dünger, Aromastoffe etc. Dabei kann die Frei-
gabe der aktiven Substanz aus Filmen, Folien, Preßlingen, Partikeln, Mikropartikeln,
Stäbchen oder anderen Extrudaten oder sonstigen Formkörpern erfolgen.

Die aus der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung erhaltenen Produkte,
30 wie Formkörper oder Folien, sind im wesentlichen biokompatibel und bei Verwen-
dung von entsprechend ausgewählten Komponenten eßbar, was den Weg zu eß-

baren Verpackungen, also insbesondere Lebensmittelverpackungen, ebnet.

Unter Lebensmittelverpackungen sind dabei sowohl Umverpackungen zu verstehen, die mit dem Lebensmittel nur temporären Kontakt haben, als auch Verpackungen, wie Schläuche, Hüllen oder Überzüge, die an ihrer Innenoberfläche ständigen Kontakt mit dem Lebensmittel haben und daher auch bei der Nahrungsmittelaufnahme aufgenommen werden können. Die Verpackungen eignen sich daher neben anderen für Obst, Eier, Käse, Bonbonwaren, Kuchen, Kekse oder Brausetabletten, Getränke, Fleisch, Wurstwaren und Fleischbrät.

Der Einsatz der aus den thermoplastischen Formmassen gemäß der Erfindung erhältlichen Formkörper ist dabei nicht auf die Verwendung in Kombination mit temporären Produkten beschränkt, sondern kann auch auf den temporären Einsatz zum Schutz von Gebrauchsgegenständen und Investitionsgütern bei Transport oder Lagerung angewendet werden. Insbesondere ist hier an den Schutz vor klimatischen Einflüssen zu denken, wie sie etwa beim überseeischen Transport von Automobilen auftreten.

Weiter bevorzugte Anwendungen umfassen Absorber, Puder und dergleichen.

In einer besonderen Ausführungsform werden die thermoplastischen Mischungen gemäß der Erfindung zur Herstellung von Formkörpern zur kontrollierten Freigabe von Wirkstoffen, wie etwa Tabletten oder Dragees, verwendet.

Eine weitere zweckmäßige und besonders günstige Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung betrifft die Herstellung von Formkörpern, die sich zur Herstellung von massiven Formkörpern, Hohlkörpern oder Kombinationen davon eignen.

Noch eine herausragende Verwendung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung ist in der Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Landwirtschaft an-

gesied lt.

In weiterer besonderer Abwandlung sieht die Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Mischung zur Herstellung von Folien zum Gebrauch für Lebensmittel-

5 anwendungen vor.

Eine spezielle erfindungsgemäße Verwendung der thermoplastischen Mischung liegt in der Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelumverpackung.

10 Eine weiterhin bevorzugte günstige Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung ergibt sich bei der Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelverpackung mit vollständigem Flächenkontakt zum Lebensmittel.

Schließlich ist auch eine Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der

15 Erfindung besonders vorteilhaft bei der Flach- oder tubulare Folien zur Verwendung als Lebensmittelhüllen für Wurst und Käse hergestellt werden.

Zur besonderen Anpassung an den jeweiligen Verwendungszweck können der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung oder den daraus erhaltenen Granula-

20 ten bei der Herstellung der Formkörper nach Bedarf weitere geeignete Materialien zugesetzt werden.

Derartige Materialien sind an sich bekannt. Beispiele dafür sind Fasern, Vernetzungsmittel, Proteine, Hydrophobisierungsmittel, Gleitmittel, synthetische Kunststoff-

25 fe etc.

Die Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht der eingesetzten Stärke, d.h. Gewicht der Komponente (A) und ggf. (B). Je nach Bedarf können diese Angaben jedoch variieren.

30 Beispielsweise können zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit Fasern in einer

Menge von 5-70 Gew.-%, vorzugsweise 20-45 Gew.-%, wie Baumwollfasern, Hanffasern, Cellulose etc. beigemischt werden.

5 Als Vernetzungsmittel können dieselben wie vorstehend in Zusammenhang mit der Plastifizierung beschrieben verwendet werden. Bevorzugt sind z.B. Dicarbonsäuren, Dialdehyde, insbesondere Glyoxal und Glutardialdehyd, Diisocyanate und Diepoxide, z.B. Ethylenglykoldiglydiether oder auch Polyphosphate.

10 Die Vernetzungsmittel tragen zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit bei. Im allgemeinen werden sie in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-% verwendet.

15 Auch Proteine wie sie z.B. vorstehend beschrieben worden sind können zugesetzt werden, insbesondere Casein, Gelatine, Soja-, Weizen und Erbsenprotein. Die zugesetzte Menge ist im allgemeinen 2 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 10 Gew.-%.

Als weitere Zusatzstoffe sind übliche Hydrophobisierungsmittel und/oder Gleitmittel zu nennen, die im allgemeinen in einer Menge von 2 - 12 Gew.-% vorzugsweise 3 - 6 Gew.-% eingesetzt werden.

20

Durch den Zusatz von beispielsweise Gleitmitteln kann die Schälbarkeit von Lebensmittelverpackungen, z.B. Wursthüllen, verbessert werden. Auch üben sie einen positiven Effekt auf die Wasserbeständigkeit aus.

25 Weichmacher, wie die vorstehend beschrieben, z.B. Glycerin oder Citronensäure, können in üblichen Mengen, z.B. 5 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 20 Gew.-% zugesetzt werden.

30

Durch den Zusatz von Weichmachern läßt sich beispielsweise die Geschmeidigkeit von Verpackungen, insbesondere z.B. für Wursthüllen, erhöhen.

Als weitere mögliche Zusatzstoffe kommen synthetische Polymere in Frage. Geeignete Beispiele sind weiche und zähe Polyamide, Polyester, Polyolefine, Ethylen/Acrylsäureester/Maleinsäureanhydridcopolymere oder Polyvinylpyrrolidon.

- 5 Bevorzugte Polyolefine sind Hochdruckpolyethylen oder Polypropylen. Der Anteil an synthetischen Polymeren beträgt zweckmäßigerweise 5 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 40 Gew.-%.

- 10 Die aus der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung erhaltenen Formkörper können mit für aus Biopolymeren hergestellten Formkörpern oder Folien bekannten Maßnahmen bearbeitet oder kombiniert werden. Beispielsweise sind die für Cellulosehydrathüllen bekannten Imprägnierungen oder Beschichtungen auf die gemäß der Erfindung erhaltenen Formkörper bzw. Folien anwendbar. Dies betrifft insbesondere auch die Verwendung als Lebensmittelhüllen.

15

Die folgenden Beispiele dienen lediglich der Veranschaulichung der Erfindung.

Beispiel 1

- 20 Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus ionischen Stärken:

- Die Mischungen werden in einem Knetaggregat (Brabender Knetter) hergestellt. Das Knetaggregat wird auf Temperaturen zwischen 100 °C und 140 °C aufgeheizt. Die
25 Heiztemperaturen sind dabei abhängig von der eingesetzten Mischung der verschiedenen Stärken sowie der weiteren zugesetzten Additive auf der Basis von Polymeren, Weichmachern, Modifizierungsmitteln, Vernetzern etc.

- Ein typisches Knetexperiment ist im folgenden beschrieben. 15 g kationische Kartoffelstärke (Fibraffin K5 der Fa. Südstärke) und 15 g anionische Kartoffelstärke (Fibraffin A5 der Fa. Südstärke) werden während des Betriebszustands in das Knet-
30

aggregat gegeben. 15 g Wasser werden im Anschluß in dünnem Strahl hinzugegeben. Die Öffnung des Kneters wird mit einer Metallplatte abgedeckt, um ein zu frühes Verdampfen des Wassers zu verhindern. Es werden nach ca. 10 Minuten 9 g Glyzerin hinzugegeben. Nach einer weiteren Homogenisierungsphase kann das
5 Produkt entweder im noch erwärmten Zustand dem Gerät entnommen und weiter verarbeitet werden.

Beispiel 2

- 10 Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus ionischen Stärken:

Die Durchführung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß nach der Wasserzugabe und der sich anschließenden Homogenisierungsphase
15 3 g Glyoxal hinzugegeben werden. Nach einer weiteren Homogenisierungsphase kann das Produkt entweder im noch erwärmten Zustand des Gerätes entnommen und weiter verarbeitet werden.

Beispiel 3

20

Kommerzielle Beispiele ionischer Stärken für die Herstellung von thermoplastischen Materialien:

- 25 Neben synthetischen ionischen Stärken können kommerziell erhältliche Stärken verschiedener Hersteller eingesetzt werden. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Auflistung der vorwiegend eingesetzten Stärken wieder. Jedoch können vergleichbare Ergebnisse mit ionischen Stärken anderer Hersteller erzielt werden.

	Bezeichnung	Hersteller	Ausgangs- produkt	Löslichkeit	Ionenart	Struktur
5	Cato 230	National Starch	Mais	heißwasser- löslich	kationisch	Amin-modifikation von Wachsmais- stärke
	Catsol 12 SSG	Südstärke	Kartoffel	kaltwasser- löslich	kationisch	Amonium
	Catsol 9566 - SSG K8	Südstärke	Kartoffel	kaltwasser- löslich	kationisch	Amonium
10	Fibraffin K102	Südstärke	Kartoffel	heißwasser- löslich	kationisch	Amonium
	Fibraffin K3	Südstärke	Kartoffel	heißwasser- löslich	kationisch	Amonium
	Fibraffin K5	Südstärke	Kartoffel	heißwasser- löslich	kationisch	Amonium
	Fibraffin K7	Südstärke	Kartoffel	heißwasser- löslich	kationisch	Amonium
	Licocat P	Südstärke	Kartoffel	Suspension	kationisch	quatäre kationi- sche multivalente Seitengruppen (hochkationisch)
15	Licosoft	Südstärke	Kartoffel	Suspension	kationisch	quatäre kationi- sche multivalente Seitengruppen + hydrophoben Alkyl- gruppen (mittelka- tionisch)
	Dispergiermittel	Südstärke	Kartoffel	33%ige Lö- sung	anionisch	hochanionisch, La- dungen: Carboxyl-, Sulfonsäure-, und Acrylsäuregruppen
	Fibraffin A5	Südstärke	Kartoffel	heißwasser- löslich	anionisch	quartärer Stärkeet- her
	Spezialstärke 9156	Südstärke	Kartoffel	kaltwasser- löslich	anionisch	boriert
20	Cato 245	National Starch	Mais	heißwasser- löslich	biionisch	Wachsmaisstärke mit Ester- und et- herseitengruppen
	Fibraffin KA 504	Südstärke	Kartoffel	heißwasser- löslich	biionisch	Amonium
	Toffena	Südstärke	Kartoffel	heißwasser- löslich	neutral	nativ, Phosphat
	Victory Brand	National Starch	Tapioka	heißwasser- löslich	neutral	nativ, Phosphat

Beispiel 4

	Versuchs- Nr.	Stärke (100 Teile)	Polymer-zu- satz (%)	Wasser (%)	Glyzerin (%)	Vernet- zer (%)	Reißfestig- keit (N/mm ²)	Reißd h- nung (%)
5	1	Fibraffin A5	(a) 0	50	30	Glyoxal 10	21,0	4,0
	2	Fibraffin K5	(b) 0	50	30	Glyoxal 10	36,5	8,0
	3	Fibraffin A5	Fibraffin K5	50	30	Glyoxal 10	39,5	6,0
	4	Fibraffin A5	Fibraffin K5 50	50	30	Glyoxal 10	21,7	24,9
	5	Fibraffin K5	Fibraffin A5 20	50	30	Glyoxal 10	14,8	66,0
10	6	Fibraffin K5	Spezialstärke 9156 (a) 50	50	30	Glyoxal 10	26,0	22,1
	7	Fibraffin A5	Fibraffin K5 50	50	30	Glyoxal 1	8,6	110,0
	8	Fibraffin A5	Fibraffin K5 50	50	30	Glyoxal 0,5	6,0	150,0
	9	Fibraffin A5	Fibraffin K5 50	50	30	Glyoxal 0,1	9,3	71,0
	10	Fibraffin A5	Fibraffin K5 50	50	30	Glyoxal 10	9,6	111,0
			stärke 10					

15

- (a) anionisch
(b) kationisch

Patentansprüche

- 5 1. Thermoplastische Mischung auf Stärkebasis erhältlich durch Bereitstellen und Mischen von
- (A) 100 Gewichtsteilen wenigstens einer kationischen Stärke a) und wenigstens einer anionischen Stärke b),
- 10 (B) 0 - 400 Gewichtsteilen eines thermoplastisch verarbeitbaren von A) verschiedenen polymeren Materials,
- (C) Wasser in einer Menge, die für die Plastifizierung der Mischung ausreichend ist
- (D) mindestens einen Weichmacher in einer Menge von 10 Gewichtsteilen bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile A) und B), und
- 15 (E) gegebenenfalls bis zu ((A) + (B)) Gewichtsteilen weiterer üblicher Zusätze,
- wobei der Wassergehalt der Komponenten A) und B) rechnerisch auf Null
- 20 korrigiert wurde.
2. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, wobei die anionischen Gruppen ausgewählt sind unter Carboxyl-, Phosphat-, Sulfat-, Borat-, Phosphonium- und Sulfonatgruppen.
- 25 3. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die kationischen Gruppen ausgewählt sind unter tertiären Amino-, quartären Ammonium-, tertiären Phosphin-, quartären Phosphonium-, Imino- und Sulfoniumgruppen.
- 30 4. Thermoplastische Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Verhältnis von kationischen Gruppen zu anionischen Gruppen 0,2 - 5, vorzugsweise 0,4 - 2,5 ist.

5. Thermoplastische Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Stärke zusätzlich zu den anionischen bzw. kationischen Gruppen, nicht-ionische Substituenten enthält.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Mischung auf Stärkebasis, bei dem man
- 10 (A) 100 Gewichtsteile wenigstens einer kationischen Stärke a) und wenigstens einer anionischen Stärke b),
- (B) bis zu 400 Gewichtsteile eines thermoplastisch verarbeitbaren von (A) verschiedenen polymeren Materials,
- (C) Wasser in einer Menge, die für die Plastifizierung der Mischung ausreichend ist,
- 15 (D) mindestens einen Weichmacher in einer Menge von 10 Gewichtsteilen bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B), und
- (E) gegebenenfalls bis zu ((A)+(B)) Gewichtsteilen weiterer üblicher Zusätze, wobei der Wassergehalt der Komponenten (A) und (B) rechnerisch auf
- 20 bereitstellt und miteinander vermischt und die Plastifizierung unter Einbringung von thermischer und mechanischer Energie, vorzugsweise erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Ausübung von Scherkräften, erfolgt.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Plastifizierung bei Temperaturen im Bereich von $> 60^{\circ}\text{C}$ bis 200°C erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Mischen und/oder Plastifizieren unter Einwirkung von stark scherenden, Plastifizierungselemente aufweisenden Mischaggregaten erfolgt, und die Plastifizierungselemente Drehmomente im Bereich von 10 bis 100 Nm, vorzugsweise 20 bis 40 Nm aufweisen.
- 30

9. Granulat erhältlich aus der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 durch Extrusion und Pelletisierung.
- 5 10. Biologisch abbaubares Formteil oder Folie erhältlich aus der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.
11. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Formteilen oder Folien.
- 10 12. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Formkörpern zur kontrollierten Freigabe von Wirkstoffen.
13. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von massiven Formkörpern, Hohlkörpern oder Kombinationen davon.
- 15 14. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Landwirtschaft.
- 20 15. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Lebensmittelanwendung.
16. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelumverpackung.
- 25 17. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelverpackung mit vollständigem Flächenkontakt zum Lebensmittel.
- 30 18. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Flach- und tubularen Folien zur Verwendung als Lebens-

mittelhüllen für Wurst und Käse.

19. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als temporäre Schutzfolie für technische Gegenstände.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/03923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶: C08L 3/02, C08L 3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁶: C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92/04408 A1 (WARNER-LAMBERT COMPANY) 19 March 1992 (19.03.92), Page 8, Lines 1-9, Example 1b, Claims.	1-3, 5, 6, 10- 12
A	--	4, 7-9, 13-19
Y	EP 0408501 A2 (WARNER-LAMBERT COMPANY) 16 January 1991 (16.01.91), Examples, Claims (Cited in the description).	1-3, 5, 6, 10, 11, 13
A	--	4, 7-9, 12, 14- 19
Y	EP 0408502 A2 (WARNER-LAMBERT COMPANY)	1-3, 5, 6, 10,

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 1998 (11.11.98)

Date of mailing of the international search report

30 November 1998 (30.11.98)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

PCT/EP 98/03923

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>16 January 1991 (16.01.91), Examples, Claims (Cited in the description).</p> <p style="text-align: center;">----</p>	<p>11, 13</p> <p>4, 7-9, 12, 14- 19</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentsymbol
PCT/EP 98/03923

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 08 L 3/02, C 08 L 3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK 6

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C 08 L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 92/04408 A1 (WARNER-LAMBERT COMPANY) 19. März 1992 (19.03.92), Seite 8, Zeilen 1-9, Bei- spiel 1b, Ansprüche.	1-3, 5, 6, 10- 12
A		4, 7-9, 13-19
Y	EP 0408501 A2 (WARNER-LAMBERT COMPANY) 16. Januar 1991 (16.01.91), Beispiele, Ansprüche (in der Beschreibung ge- nannt).	1-3, 5, 6, 10, 11, 13
A		4, 7-9, 12, 14- 19
Y	EP 0408502 A2	1-3, 5,

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung; die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
11 November 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30. 11. 1998

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

TENGLER e.h.

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 98/03923 SAE 203960

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
WO A1 9204408	19-03-92	AT E 149545	15-03-97
		AU A1 85261791	30-03-92
		AU B2 848109	14-04-94
		CA AA 2073116	01-03-92
		CN A 1059346	11-03-92
		DE CO 69124983	10-04-97
		DE T2 69124983	16-10-97
		DK T3 8008885	25-08-97
		EP A1 8008885	03-09-92
		EP B1 8008885	05-04-97
		ES T3 1030003	16-08-97
		GR T3 8023469	24-08-97
		JP T3 8502267	22-04-94
		NO A 921687	29-04-92
		NO AO 921687	29-04-92
		PZ A 249477	28-04-92
		PT A 98770	01-08-92



11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000
1001
1002
1003
1004
1005
1006
1007
1008
1009
1010
1011
1012
1013
1014
1015
1016
1017
1018
1019
1020
1021
1022
1023
1024
1025
1026
1027
1028
1029
1030
1031
1032
1033
1034
1035
1036
1037
1038
1039
1040
1041
1042
1043
1044
1045
1046
1047
1048
1049
1050
1051
1052
1053
1054
1055
1056
1057
1058
1059
1060
1061
1062
1063
1064
1065
1066
1067
1068
1069
1070
1071
1072
1073
1074
1075
1076
1077
1078
1079
1080
1081
1082
1083
1084
1085
1086
1087
1088
1089
1090
1091
1092
1093
1094
1095
1096
1097
1098
1099
1100
1101
1102
1103
1104
1105
1106
1107
1108
1109
1110
1111
1112
1113
1114
1115
1116
1117
1118
1119
1120
1121
1122
1123
1124
1125
1126
1127
1128
1129
1130
1131
1132
1133
1134
1135
1136
1137
1138
1139
1140
1141
1142
1143
1144
1145
1146
1147
1148
1149
1150
1151
1152
1153
1154
1155
1156
1157
1158
1159
1160
1161
1162
1163
1164
1165
1166
1167
1168
1169
1170
1171
1172
1173
1174
1175
1176
1177
1178
1179
1180
1181
1182
1183
1184
1185
1186
1187
1188
1189
1190
1191
1192
1193
1194
1195
1196
1197
1198
1199
1200
1201
1202
1203
1204
1205
1206
1207
1208
1209
1210
1211
1212
1213
1214
1215
1216
1217
1218
1219
1220
1221
1222
1223
1224
1225
1226
1227
1228
1229
1230
1231
1232
1233
1234
1235
1236
1237
1238
1239
1240
1241
1242
1243
1244
1245
1246
1247
1248
1249
1250
1251
1252
1253
1254
1255
1256
1257
1258
1259
1260
1261
1262
1263
1264
1265
1266
1267
1268
1269
1270
1271
1272
1273
1274
1275
1276
1277
1278
1279
1280
1281
1282
1283
1284
1285
1286
1287
1288
1289
1290
1291
1292
1293
1294
1295
1296
1297
1298
1299
1300
1301
1302
1303
1304
1305
1306
1307
1308
1309
1310
1311
1312
1313
1314
1315
1316
1317
1318
1319
1320
1321
1322
1323
1324
1325
1326
1327
1328
1329
1330
1331
1332
1333
1334
1335
1336
1337
1338
1339
1340
1341
1342
1343
1344
1345
1346
1347
1348
1349
1350
1351
1352
1353
1354
1355
1356
1357
1358
1359
1360
1361
1362
1363
1364
1365
1366
1367
1368
1369
1370
1371
1372
1373
1374
1375
1376
1377
1378
1379
1380
1381
1382
1383
1384
1385
1386
1387
1388
1389
1390
1391
1392
1393
1394
1395
1396
1397
1398
1399
1400
1401
1402
1403
1404
1405
1406
1407
1408
1409
1410
1411
1412
1413
1414
1415
1416
1417
1418
1419
1420
1421
1422
1423
1424
1425
1426
1427
1428
1429
1430
1431
1432
1433
1434
1435
1436
1437
1438
1439
1440
1441
1442
1443
1444
1445
1446
1447
1448
1449
1450
1451
1452
1453
1454
1455
1456
1457
1458
1459
1460
1461
1462
1463
1464
1465
1466
1467
1468
1469
1470
1471
1472
1473
1474
1475
1476
1477
1478
1479
1480
1481
1482
1483
1484
1485
1486
1487
1488
1489
1490
1491
1492
1493
1494
1495
1496
1497
1498
1499
1500
1501
1502
1503
1504
1505
1506
1507
1508
1509
1510
1511
1512
1513
1514
1515
1516
1517
1518
1519
1520
1521
1522
1523
1524
1525
1526
1527
1528
1529
1530
1531
1532
1533
1534
1535
1536
1537
1538
1539
1540
1541
1542
1543
1544
1545
1546
1547
1548
1549
1550
1551
1552
1553
1554
1555
1556
1557
1558
1559
1560
1561
1562
1563
1564
1565
1566
1567
1568
1569
1570
1571
1572
1573
1574
1575
1576
1577
1578
1579
1580
1581
1582
1583
1584
1585
1586
1587
1588
1589
1590
1591
1592
1593
1594
1595
1596
1597
1598
1599
1600
1601
1602
1603
1604
1605
1606
1607
1608
1609
1610
1611
1612
1613
1614
1615
1616
1617
1618
1619
1620
1621
1622
1623
1624
1625
1626
1627
1628
1629
1630
1631
1632
1633
1634
1635
1636
1637
1638
1639
1640
1641
1642
1643
1644
1645
1646
1647
1648
1649
1650
1651
1652
1653
1654
1655
1656
1657
1658
1659
1660
1661
1662
1663
1664
1665
1666
1667
1668
1669
1670
1671
1672
1673
1674
1675
1676
1677
1678
1679
1680
1681
1682
1683
1684
1685
1686
1687
1688
1689
1690
1691
1692
1693
1694
1695
1696
1697
1698
1699
1700
1701
1702
1703
1704
1705
1706
1707
1708
1709
1710
1711
1712
1713
1714
1715
1716
1717
1718
1719
1720
1721
1722
1723
1724
1725
1726
1727
1728
1729
1730
1731
1732
1733
1734
1735
1736
1737
1738
1739
1740
1741
1742
1743
1744
1745
1746
1747
1748
1749
1750
1751
1752
1753
1754
1755
1756
1757
1758
1759
1760
1761
1762
1763
1764
1765
1766
1767
1768
1769
1770
1771
1772
1773
1774
1775
1776
1777
1778
1779
1780
1781
1782
1783
1784
1785
1786
1787
1788
1789
1790
1791
1792
1793
1794
1795
1796
1797
1798
1799
1800
1801
1802
1803
1804
1805
1806
1807
1808
1809
1810
1811
1812
1813
1814
1815
1816
1817
1818
1819
1820
1821
1822
1823
1824
1825
1826
1827
1828
1829
1830
1831
1832
1833
1834
1835
1836
1837
1838
1839
1840
1841
1842
1843
1844
1845
1846
1847
1848
1849
1850
1851
1852
1853
1854
1855
1856
1857
1858
1859
1860
1861
1862
1863
1864
1865
1866
1867
1868
1869
1870
1871
1872
1873
1874
1875
1876
1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040
2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050
2051
2052
2053
2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063
2064
2065
2066
2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078
2079
2080
2081
2082
2083
2084
2085
2086
2087
2088
2089
2090
2091
2092
2093
2094
2095
2096
2097
2098
2099
2100
2101
2102
2103
2104
2105
2106
2107
2108
2109
2110
2111
2112
2113
2114
2115
2116
2117
2118
2119
2120
2121
2122
2123
2124
2125
2126
2127
2128
2129
2130
2131
2132
2133
2134
2135
2136
2137
2138
2139
2140
2141
2142
2143
2144
2145
2146
2147
2148
2149
2150
2151
2152
2153
2154
2155
2156
2157
2158
2159
2160
2161
2162
2163
2164
2165
2166
2167
2168
2169
2170
2171
2172
2173
2174
2175
2176
2177
2178
2179
2180
2181
2182
2183
2184
2185
2186
2187
2188
2189
2190
2191
2192
2193
2194
2195
2196
2197
2198
2199
2200
2201
2202
2203
2204
2205
2206
2207
2208
2209
2210
2211
2212
2213
2214
2215
2216
2217
2218
2219
2220
2221
2222
2223
2224
2225
2226
2227
2228
2229
2230
2231
2232
2233
2234
2235
2236
2237
2238
2239